

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-254851

(43)Date of publication of application : 01.10.1996

(51)Int.Cl.

G03G 9/08

G03G 13/08

G03G 15/08

G03G 15/08

G03G 21/10

(21)Application number : 07-058986

(71)Applicant : KONICA CORP

(22)Date of filing : 17.03.1995

(72)Inventor : ENDO KENSUKE

MARUKAWA YUJI

YAMANE KENJI

YAMAZAKI HIROSHI

(54) TONER

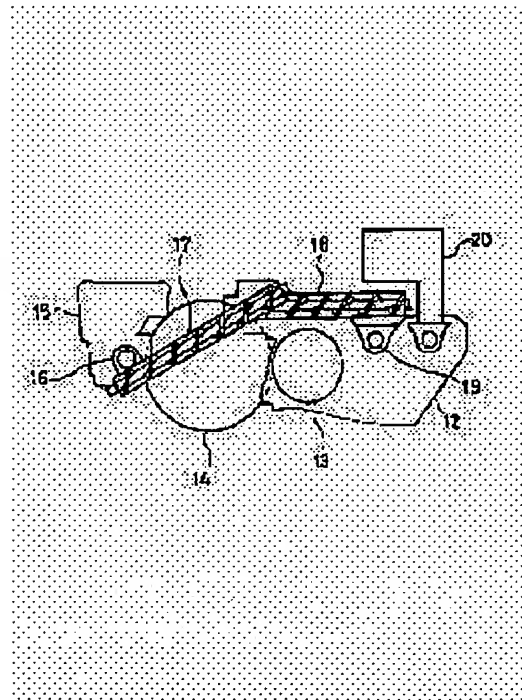
(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain such a toner that even when mechanical compressive force is given to the toner in a toner recycling system, the state of an external additive present on the surfaces of color particles is hardly changed and a stable charge amt. can be maintained, by incorporating such resin fine particles that are charged in the same polarity as that of the color particles and have a specified range of the primary number average particle size and specified or higher compressive strength.

CONSTITUTION: This toner is used for an image forming method which adopts a toner recycling system.

The toner contains a fluidizing agent, color particles containing a binder resin and coloring agent, and resin fine particles which can be charged into the same

polarity with the color particles and has $0.03\text{-}2.0\mu\text{m}$ primary number average particle size and $\geq 9.0\text{kgf/mm}^2$ compressive strength. The toner recycling system, for example, is equipped with toner carrying screws 16-18 each having the rotation axis inside and spiral vanes along the rotation axis. The toner is successively carried by the vanes while the axis rotates. The



recovered toner is again supplied to develop a latent image on a photoreceptor 14.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 22.03.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-254851

(43) 公開日 平成8年(1996)10月1日

(51) Int. Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 0 3 G	9/08		G 0 3 G	9/08 3 7 2
	13/08			15/08 1 1 0
	15/08	1 1 0		5 0 7 D
		5 0 7		13/08 Z
	21/10		21/00	3 2 6
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 8 頁)				

(21) 出願番号 特願平7-58986

(22) 出願日 平成7年(1995)3月17日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 遠藤 研介

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 丸川 雄二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

(72) 発明者 山根 健二

東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式会社内

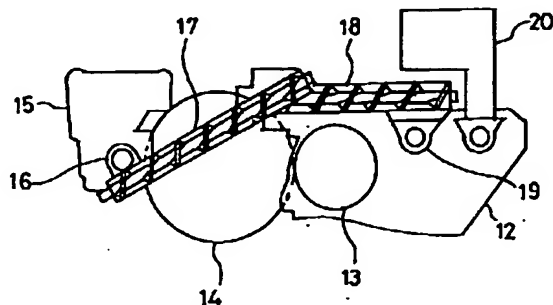
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナー

(57) 【要約】

【目的】 本発明の目的は、トナーリサイクルシステムにおいてトナーが機械的圧縮力を受けてもトナー表面の外添剤の存在状態の変化が少なく安定した帯電量を維持し、かつ感光体の損傷が無く、長期間にわたり汚れの無い優れた画質の画像を安定に形成することができるトナーを提供することにある。

【構成】 トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法に使用し、少なくとも結着樹脂と着色剤からなる着色粒子を母体とするトナーにおいて、該着色粒子と同極性に帯電し、一次個数平均粒径が0.03~2.0 μ m、かつ圧縮強さが9.0 (kgf/mm²)以上の樹脂微粒子を含有することを特徴とするトナー。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法に使用し、結着樹脂と着色剤を含有する着色粒子と流動化剤を有し、該着色粒子と同極性に帯電し、一次個数平均粒径が $0.03 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、かつ圧縮強さが $9.0 (\text{kgf}/\text{mm}^2)$ 以上の樹脂微粒子を含有することを特徴とするトナー。

【請求項2】 樹脂微粒子の一次個数平均粒径が $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、かつ該粒子が機械的衝撃力により着色粒子表面に固着化していることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、電子写真法、静電印刷法などにおいて適用される画像形成方法に関するものであり、詳しくはトナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法に使用するトナーに関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、電子写真法を利用した画像形成方法としては、米国特許2,297,691号、同2,357,809号等に記載されているが如く、感光体表面上に静電潜像を形成し、該静電潜像を着色微粉末からなる乾式現像剤によりトナー像とする現像工程と、次に紙などの記録材に前記トナー像を転写する転写工程と、次に加熱や加圧などにより記録材上にトナー像を定着させる定着工程により複写画像を形成する。現像工程において静電潜像の現像が行われてトナー像が形成されるが、このトナー像を形成する全てのトナーが記録材に転写されるわけではなく、通常は感光体上にトナーの一部が残留する。従来、この残留したトナーはクリーニング器により回収され廃棄されていたが、近年、経済性、環境安全性の面から回収されたトナーをトナー搬送スクリーン等により再び現像器中に戻して再度現像用トナーとして利用するいわゆるトナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法が注目されている。

【0003】一方、複写画像が良好な画質を長期にわたり形成するためには、トナーが高い流動性を有し、安定した帯電性を維持することが必要である。

【0004】トナーの流動性を向上させる技術としては、結着樹脂中に少なくとも着色剤を含有する着色粒子と、シリカ微粒子などの流動化剤を混合併用することが知られている。しかしながらこのような粒子径の小さい流動化剤を含有してなるトナーを用いてトナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法により画像を形成した場合、トナーはトナー搬送スクリーンなどによる過大な物理的圧縮力を受け、その結果着色粒子の表面に存在すべき流動化剤が着色粒子中に埋め込まれ、次第にトナーの流動性が低下するとともにトナーの帯電量立ち上がりが悪くなり、画像にカブリが発生するという問題点がある。

【0005】このような問題点を解決するための手段として、粒子径の大きい流動化剤を用いることが提案されている（特開昭62-180376号、特開平1-234859号）。これら公報にも述べられているが、流動化剤の粒子径が大きくなると感光体表面に研磨傷を発生させてしまいクリーニング不良に起因する画像汚れを発生する問題がある。そこでアモルファスシリコンなどの高硬度の感光層を有する感光体を使用することで研磨傷を低減することも提案されているが、高価なことによる製造コスト、電荷保持能が低いなどの問題が依然としてある。また軟質な有機系感光体（OPC）を使用した画像形成方法により画像を形成する場合、流動化剤による感光体の研磨傷が発生しやすいという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、トナーリサイクルシステムにおいてトナーが機械的圧縮力を受けても着色粒子表面の外添剤の存在状態の変化が少なく安定した帯電量を維持し、かつ感光体の損傷が無く、長期間にわたり汚れの無い優れた画質の画像を安定に形成することができるトナーを提供することにある。

【0007】

【解決を解決するための手段】本発明の上記目的は下記構成により達成された。

【0008】（1）トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法に使用し、結着樹脂と着色剤を含有する着色粒子と流動化剤を有し、該着色粒子と同極性に帯電し、一次個数平均粒径が $0.03 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、かつ圧縮強さが $9.0 (\text{kgf}/\text{mm}^2)$ 以上の樹脂微粒子を含有することを特徴とするトナー。

【0009】（2）樹脂微粒子の一次個数平均粒径が $0.05 \sim 2.0 \mu\text{m}$ であり、かつ該粒子が機械的衝撃力により着色粒子表面に固着していることを特徴とする請求項1に記載のトナー。

【0010】以下、本発明を具体的に説明する。

【0011】本発明のトナーは、トナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法に使用するトナーにおいて、結着樹脂と着色剤を含有する着色粒子と流動化剤を有し、該着色粒子と同極性に帯電する樹脂微粒子を含有するトナーであり、該樹脂微粒子の一次個数平均粒径が $0.03 \sim 2.0 \mu\text{m}$ 、かつ圧縮強さが $9.0 (\text{kgf}/\text{mm}^2)$ 以上であることを特徴とする。

【0012】樹脂微粒子が着色粒子と逆極性の帯電性であるとトナー帯電量を大きく低下させてしまうため、樹脂微粒子の帯電性は着色粒子と同極性である必要がある。樹脂微粒子の一次個数平均粒径が $0.03 \mu\text{m}$ 未満だとトナーリサイクルシステムにおける着色粒子への物理的圧縮力による流動化剤の埋没を防止できない。また本発明による樹脂微粒子の一次個数平均粒径が $2.0 \mu\text{m}$ より大きいと感光体の研磨効果が過大になってしまい画像上に黒ぼち状の汚れが発生してしまう。

【0013】流動化剤の埋没防止の観点から樹脂微粒子の一次個数平均粒径はさらに好ましくは0.05〜2.0 μ mである。

【0014】尚、本発明においては樹脂微粒子の一次個数平均粒径は樹脂微粒子をトナー上に分散付着させた状態を電子顕微鏡で観察し、50個以上を測定し平均したものとする。

【0015】樹脂微粒子の添加量は樹脂微粒子の帯電性や粒径により便宜、調整されるが着色粒子の100重量部に対し樹脂微粒子0.1〜5.0重量部程度添加混合することが好ましい。着色粒子100重量部に対し0.5〜3.0重量部がさらに好ましい。

【0016】樹脂微粒子はトナーリサイクルシステムにおけるトナーへの物理的圧縮力を吸収する役割を担うため、圧縮強さが9.0(kgf/mm²)以上である必要がある。圧縮強さが9.0(kgf/mm²)以下であるとトナーリサイクルシステムにおける物理的圧縮力により樹脂微粒子自体が変形してしまい流動化剤の埋没防止効果を持たない。さらに本発明の樹脂微粒子は一般のトナー用結着樹脂に比べ圧縮強さが大きいので、着色粒子表面へ機械的衝撃力によりくい込み固着することができる。着色粒子への付着力が弱く脱離し易い一次個数平均粒径0.05〜2.0 μ mの粒子は機械的衝撃力により着色粒子表面へ固着することが特に好ましい。該樹脂微粒子を着色粒子に固着することにより樹脂微粒子の脱離による悪影響のないトナーを得ることができる。

【0017】圧縮強さ9.0(kgf/mm²)以上とは、架橋剤を使用し三次元網目構造を形成させることにより達成できる。そのような材料としては例えば、フェノール樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ベンゾグアナミン-メラミン樹脂、尿素樹脂、ポリエステル樹脂などの縮重合体がある。さらには、エポキシ樹脂、シリコン樹脂、架橋性スチレン樹脂、架橋性アクリル樹脂、架橋性スチレン-アクリル樹脂などが挙げられる。

【0018】三次元網目構造を形成させるための架橋剤としては多官能性モノマーを用いればよく、例えば、アルデヒド、尿素誘導体、多価アルコール、多価カルボン酸、アミン類、多価イソシアナートなどが挙げられる。

【0019】また樹脂微粒子の帯電性は後述のカップリング剤やシリコンオイル等の各種表面処理剤により樹脂微粒子表面を処理し帯電性をコントロールして使用しても良い。

【0020】固着の手段としては樹脂微粒子と着色粒子を予め混合しておき、次に機械的エネルギーを与える。ここで同時に熱的エネルギーを与え雰囲気温度を着色粒子の結着樹脂のガラス転移温度 $T_g \pm 15^\circ\text{C}$ にコントロールするとさらに良い。混合手段はボールミル、Vブレンダー、ヘンシェルミキサーなどどのようなものでもよい。機械的エネルギーを与える方法としては、高速で回転する羽根によって混合物に衝撃力を加える方法、高速

気流により混合物を加速させ、粒子同士または粒子を適当な衝突板に衝突させる方法などがある。具体的な装置としてはメカノフュージョン(ホソカワミクロン(株))、ハイブリダイゼーションシステム((株)奈良機械製作所)、ヘンシェルミキサー(三井三池加工機(株))、クリプトロン(川崎重工業(株))、ターボミル(ターボ工業(株))などが挙げられる。

【0021】樹脂微粒子の着色粒子表面への固着状態を、具体的に述べると樹脂微粒子粒径の5〜40%が着色粒子表面に埋没し固定化された状態が、樹脂微粒子の着色粒子からの脱離も無くかつ、流動化剤の埋没防止などの樹脂微粒子による効果が発揮され好ましい。この埋没固着状態はエポキシ樹脂により着色粒子を包埋したものをマイクロトームにより切断し着色粒子薄片を作成し、断面を透過型電子顕微鏡により50箇所以上を測定することにより確認した。

【0022】本発明において圧縮強さとは材料が圧縮負荷を受けたときに破壊ないし変形に至るまでの最大応力を示し、島津製作所製MCTM-501にて試料が数平均粒径の1/10だけ圧縮変形した際の加重より算出したものとする。試料はエタノールに分散させステージに塗布し乾燥させ樹脂微粒子を単一層で分散させ測定した。

【0023】本発明のトナーが適用される画像形成方法であるトナーリサイクルシステムとは、転写されずに感光体上に残留したトナーをクリーニング器で回収し、この回収したトナーを再び現像器、及びまたはトナー補給ボックスに戻し再使用するシステムを指す。

【0024】図1は、本発明のトナーが適用されるトナーリサイクルシステムの画像形成装置の一例を示す。7は感光体であり、この感光体7は回転ドラム状の形態を有しており、有機光導電体、所謂OPCや金属光導電体、所謂Se-Te、As₂Se₃が好ましく、特に易廃棄性の観点からOPC感光体が好ましい。感光体の周囲にはその回転方向上流側から下流側に向かって、順に帯電器1、露光光学系2、現像器3、転写器5、分離器6、クリーニング器8が配置されている。10は定着器である。

【0025】この画像形成装置においては、帯電器1により感光体7の表面が一様な電位に帯電され、次いで露光光学系2により像様露光されて感光体7の表面に静電潜像が形成される。そして、現像器3内に収容された現像剤により、上記の静電潜像が現像されてトナー像が形成される。このトナー像は転写器5により記録材Pに静電転写され、熱ローラー定着器10により加熱定着されて定着画像が形成される。一方、転写器5を通過した感光体7はクリーニング器8により残留トナーがクリーニングされて次の画像の形成に供される。さらにクリーニング器に回収されたトナーは後述するトナーリサイクルシステムにより再び現像器3及び/またはトナー補給ボ

ックス11に戻されて再使用に供される。

【0026】トナーリサイクルシステム的具体例を図2及び図3に示す。この例において12は現像器、13は現像スリーブ、14は感光体、15はクリーニング器、16はトナー搬送スクリュウ1、17はトナー搬送スクリュウ2、18はトナー搬送スクリュウ3、20はトナー補給ボックスである。図2の装置は、16のトナー搬送スクリュウ1、17のトナー搬送スクリュウ2、18のトナー搬送スクリュウ3により順次クリーニング部で回収したトナーを搬送し、現像器に具備された該回収トナー専用の分配器19（Newトナー供給口とは別体）に供給する様にしたものである。即ち、16のトナー搬送スクリュウ1、17のトナー搬送スクリュウ2、18のトナー搬送スクリュウ3はそれぞれ内部に回転軸とこの回転軸に沿ってスパイラル状に設けた羽根を有してなり、トナーは回転軸の回転に伴って羽根により順次搬送され、分配器19に供給され、回収したトナーは再び感光体14上の潜像現像に供される。

【0027】一方、図3の12~18、20は図2と同様で、図3の装置ではトナー搬送スクリュウ1、2、3により順次クリーニング部で回収したトナーを搬送し、トナー補給ボックスに供給するようにしたものである。本例の図2との差異はトナー補給ボックス内で新トナーと回収したリサイクルトナーを予め攪拌混合した後、現像器に供給するところに特徴がある。

【0028】本発明において用いられる着色粒子の結着樹脂としては、トナー用結着樹脂として通常用いられる樹脂を使用することができ、その具体例としては、例えばスチレン系樹脂、アクリル系樹脂、スチレン-アクリル系共重合体樹脂、ポリエステル系樹脂、エポキシ系樹脂、その他を挙げることができる。

【0029】結着樹脂として用いられるスチレン-アクリル系共重合体樹脂はスチレン系単量体とアクリル系単量体との共重合体よりなる樹脂である。

【0030】スチレン系単量体としては、スチレン、*o*-メチルスチレン、*m*-メチルスチレン、*p*-メチルスチレン、 α -メチルスチレン、*p*-エチルスチレン、2,4-ジメチルスチレン、*p*-*n*-ブチルスチレン、*p*-*tert*-ブチルスチレン、*p*-*n*-ヘキシルスチレン、*p*-*n*-オクチルスチレン、*p*-*n*-ノニルスチレン、*p*-*n*-デシルスチレン、*p*-*n*-ドデシルスチレン、*p*-メトキシスチレン、*p*-フェニルスチレン、*p*-クロルスチレン、3,4-ジクロルスチレンなどを挙げることができる。

【0031】アクリル系単量体としては、アクリル酸、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸*n*-ブチル、アクリル酸イソブチル、アクリル酸アロピル、アクリル酸*n*-オクチル、アクリル酸ドデシル、アクリル酸ラウリル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ステアリル、アクリル酸2-クロルエチル、アクリル

ル酸フェニル、 α -クロルアクリル酸メチル、メタクリル酸、メタクリル酸マチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸アロピル、メタクリル酸*n*-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸*n*-オクチル、メタクリル酸ドデシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ステアリル、メタクリル酸フェニル、メタクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸ジエチルアミノエチル、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、などを挙げることができる。

【0032】本発明における着色粒子に使用する着色剤としては、例えばカーボンブラック、ニグロシン系染料、アニリンブラック、アセチレンブラック、フタロシアニンブルー、アニリンブルー、カルコオイルブルー、クロムイエロー、ウルトラマリンブルー、デューボンオイルレッド、キノリンイエロー、メチレンブルークロライド、フタロシアニンブルー、マラカイトグリーンオキサレート、ランプブラック、ローズベンガル、これらの混合物、その他を挙げることができる。

【0033】本発明における着色粒子において必要であれば荷電制御剤を含有させて使用しても良い。荷電制御剤としては、例えば、金属鉛体系化合物、サリチル酸誘導体、カリックスアレーン化合物、ニグロシン系染料、アンモニウム塩系化合物、トリフェニルメタン系化合物などがあり、これらを単独で、或いは2種類以上組み合わせる用いることができる。

【0034】本発明のトナーにおいて、流動化剤は有機系、無機系の微粒子どちらでも使用できるが、一次個数平均粒径50nm以下の無機微粒子が好ましい。また単独で使用しても2種以上を併用しても良い。

【0035】本発明に流動化剤として使用する無機微粒子としては例えば、シリカ、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸化カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、珪砂、クレイ、雲母、珪灰石、珪藻土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化珪素、窒化珪素、脂肪酸金属塩などを挙げることができるが、特にシリカが好ましい。

【0036】該流動化剤はトナー帯電性に対し所望の帯電性を示すようにカップリング剤や変性シリコーンオイル等の各種表面処理剤により流動化剤表面を処理し帯電性をコントロールして使用しても良い。

【0037】流動化剤および樹脂微粒子の表面処理剤としては公知のものが使用できるが例えば、ジメチルジクロロシラン、オクチルトリメトキシシラン、ヘキサメチルジシラザン、シリコーンオイル、オクチルトリクロロシラン、デシルトリクロロシラン、ノニルトリクロロシラン、(4-*tert*-ブチルフェニル)-トリクロ

ルシラン、(4-*tert*-ブチルフェニル)-トリクロロシラン、ジベンチル-ジクロロシラン、ジヘキシル-ジクロロシラン、ジオクチル-ジクロロシラン、ジノニル-ジクロロシラン、ジデシル-ジクロロシラン、ジドデシル-ジクロロシラン、(4-*tert*-ブチルフェニル)-オクチル-ジクロロシラン、ジオクチル-ジクロロシラン、ジデセニル-ジクロロシラン、ジノネニル-ジクロロシラン、ジ-2-エチルヘキシル-ジクロロシラン、ジ-3, 3-ジメチルベンチル-ジクロロシラン、トリヘキシル-クロロシラン、トリオクチル-クロロシラン、トリデシル-クロロシラン、ジオクチル-メチル-クロロシラン、オクチル-ジメチル-クロロシラン、(4-*tert*-プロピルフェニル)-ジエチル-クロロシラン、窒素含有シリコンオイル、窒素含有シラン化合物、窒素含有カップリング剤などがあげられる。

【0038】微粒子の表面処理は、疎水性向上、帯電性コントロールを目的に行われ、処理剤は目的に応じ便宜選べば良い。また処理剤は単独でも2種類以上の処理剤を使用しても良く、例えばジメチルジクロロシランで処理し疎水化度を向上させた後、4級アンモニウム塩構造を側鎖に有するシリコンオイルで処理することにより正帯電性をコントロールして使用することができる。

【0039】本発明における帯電量とは、以下のように測定したものをいう。

【0040】ブローオフ粉体帯電量測定装置TB-200(東芝ケミカル株式会社製)にて、測定する粉体混合サンプルをステンレス製400メッシュをセットした測定用セルに入れ窒素ガスを用いて内圧が1.0(kgf/cm²)となる圧力で15秒間ブローオフし、飛散した粉体の電荷と重量を測定し、電荷/重量を帯電量とする。

【0041】着色粒子帯電量は本画像形成方法に用いられる現像剤に使用するキャリアに対し着色粒子濃度6.0wt%になるように添加し、気温20℃相対湿度60%の環境に24時間放置した後、20分間混合し、飛散した着色粒子の電荷Qと重量Mを測定し電荷/重量を着色粒子帯電量:QTとする。

【0042】樹脂微粒子帯電量は本画像形成方法に用いられる現像剤に使用するキャリアに対し樹脂微粒子濃度1.0wt%になるように添加し、気温20℃相対湿度60%の環境に24時間放置した後、20分間混合し、飛散した樹脂微粒子の電荷Qと重量Mを測定し電荷/重量を樹脂微粒子帯電量:QAとする。

【0043】流動化剤帯電量は本画像形成方法に用いられる現像剤に使用するキャリアに対し流動化剤濃度1.0wt%になるように添加し、気温20℃相対湿度60%の環境に24時間放置した後、20分間混合し、飛散した流動化剤の電荷Qと重量Mを測定し電荷/重量を流動化剤帯電量:QBとする。

*

着色粒子Aの製造

*【0044】本発明における樹脂微粒子帯電性が着色粒子と同極性とは、上記帯電量測定方法による樹脂微粒子帯電量が着色粒子帯電量と同極性にあることをいう。

【0045】さらに好ましくは $10 < QT < 40$

$0.5 \times QT < QA < 5 \times QT$

$2 \times QT < QB < 8 \times QT$

の関係にあることがトナーリサイクルシステムを採用した画像形成方法に使用するトナー性能上好ましい。

【0046】本発明に使用する着色粒子は、オフセット防止剤として例えば、ポリオレフィン、パラフィンワックス、カルナバワックス、サゾールワックス、シリコンワニス、などを結着樹脂100重量部に対し0.1~10重量部程度含有して使用しても良い。

【0047】本発明におけるトナーは1成分現像剤としても2成分現像剤としても使用が可能である。

【0048】また本発明における着色粒子は磁性材料を含有させ磁性トナーとして使用することもできる。この場合含有される磁性材料は着色剤の役割も兼ねている。着色粒子中に含める磁性材料としてはマグネタイト、ヘマタイト、フェライトなどの酸化鉄、鉄、コバルト、ニッケル等の金属、或いはこれらの金属とアルミニウム、コバルト、銅、鉛、マグネシウム、スズ、亜鉛、アンチモン、ベリリウム、ビスマス、カドミウム、カルシウム、マンガン、セレン、チタン、タングステン、バナジウム等の金属との合金及びその混合物等が挙げられる。又、これらの強磁性体は平均粒径0.1~2μm程度のものが使用され着色粒子中に含有させる量としては結着樹脂100重量部に対し20~200重量部である。またこれらの強磁性体は10Kエルステッド印加での磁気特性が、抗磁力が20~150エルステッドであり、飽和磁化が50~200emu/g、残留磁化が2~20emu/gのものが好ましい。

【0049】2成分現像剤として使用する場合のキャリアは公知のものが使用可能であるが例えば、体積平均粒径30~150μmの鉄粉、フェライト粉、ニッケル粉、マグネタイト粉などの磁性粉及びこれらの表面をフッ素系樹脂、シリコン系樹脂、スチレンアクリル系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリオレフィン系樹脂などで被覆した樹脂被覆キャリア、また個数平均粒径0.05~5.0μmの磁性粉を樹脂に対し60~90wt%を含有分散させた樹脂分散型キャリア、樹脂コート樹脂分散型キャリアなどが使用できる。本発明に使用するキャリアの粒径は体積平均粒径30~100μmが好ましい。

【0050】

【実施例】以下、実施例にて本発明を詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0051】

9

結着樹脂 スチレン-アクリル系共重合樹脂
 着色剤 カーボンブラック
 離型剤 低分子量ポリプロピレン
 荷電制御剤 トリフェニルメタン系化合物

10

100重量部
 10重量部
 4重量部
 0.5重量部

上記材料をヘンシェルミキサーにより混合した後、2本ローラーにより100～150℃で溶融混練し、冷却後ハンマミルにより粗粉碎し、さらにジェットミルにより* 微粉碎し、次いで分級して、体積平均粒径8.4μmの着色粒子Aを得た。【0052】

着色粒子Bの製造

結着樹脂 スチレン-アクリル系共重合樹脂
 着色剤 カーボンブラック
 離型剤 低分子量ポリプロピレン
 荷電制御剤 トリフェニルメタン系化合物

100重量部
 10重量部
 4重量部
 1重量部

上記材料をヘンシェルミキサーにより混合した後、2本ローラーにより100～150℃で溶融混練し、冷却後ハンマミルにより粗粉碎し、さらにジェットミルにより* 微粉碎し、次いで分級して、体積平均粒径8.4μmの着色粒子Bを得た。【0053】

着色粒子Cの製造

結着樹脂 スチレン-アクリル系共重合樹脂
 着色剤 カーボンブラック
 離型剤 低分子量ポリプロピレン
 荷電制御剤 ニグロシン系化合物

100重量部
 10重量部
 4重量部
 1重量部

上記材料をヘンシェルミキサーにより混合した後、2本ローラーにより100～150℃で溶融混練し、冷却後ハンマミルにより粗粉碎し、さらにジェットミルにより微粉碎し、次いで分級して、体積平均粒径8.5μmの着色粒子Cを得た。★C/g、着色粒子B：24.3μC/g、着色粒子C：31.9μC/gであった。【0055】用いた樹脂微粒子を表1に示す。帯電量は同様に体積平均粒径60μmのシリコーン被覆キャリアを使用し測定したものである。【0056】

【0054】得られた着色粒子の帯電量を体積平均粒径60μmのシリコーン被覆キャリアを使用し本明細書に記載の方法で測定したところ着色粒子A：+16.5μ★【表1】

樹脂微粒子一覧

	素 材	粒 径 (μm)	圧 縮 強 さ (kgf/cm ²)	表 面 処 理 剤	帯 電 量 (μC/g)	備 考
樹脂微粒子1	メラミン樹脂	0.3	21.3	未処理	+44.2	本発明
樹脂微粒子2	フェノール樹脂	0.1	18.1	未処理	+15.3	本発明
樹脂微粒子3	架橋性StAc樹脂	1.5	11.8	未処理	+17.1	本発明
樹脂微粒子4	メラミン樹脂	1.2	22.5	アミノ変性シリコーンオイル	+91.3	本発明
樹脂微粒子5	フェノール樹脂	0.1	18.9	ジメチルシリコーンオイル	+6.8	本発明
樹脂微粒子6	メラミン樹脂	0.3	21.1	アミノ変性シリコーンオイル	+181.2	本発明
樹脂微粒子7	メタクリル酸メチル樹脂	0.2	8.0	未処理	+21.1	比較例
樹脂微粒子8	フェノール樹脂	0.02	18.7	未処理	+18.5	比較例
樹脂微粒子9	メラミン樹脂	3.0	22.1	未処理	+38.5	比較例
樹脂微粒子10	シリコーン樹脂	0.3	8.6	未処理	-118.3	比較例
樹脂微粒子11	フェノール樹脂	0.25	8.2	未処理	+13.3	比較例

【0057】トナーの調製

ヘンシェルミキサーにより着色粒子B100重量部、樹脂微粒子1を着色粒子Bに対し1重量部、および流動化剤として一次個数平均粒径8nmのシリカをジメチルジクロロシランで処理後4級アンモニウム塩構造を側鎖に☆50

☆有するシリコーンオイルで処理したシリカ微粒子（シリカ微粒子の帯電量は81.7μC/gであった）を着色粒子B100重量部に対し1重量部混合しトナー1を得た。同様に微粒子2～11と流動化剤同量をそれぞれ含有したトナー2～11を得た。トナー12として該着色

粒子に該流動化剤同量だけを混合したトナーを得た。

【0058】またヘンシェルミキサーにより着色粒子A、及び着色粒子Cに対しそれぞれ樹脂微粒子1を着色粒子100重量部に対し1重量部、および流動化剤として一次個数平均粒径8nmのシリカをジメチルジクロシランで処理後4級アンモニウム塩構造を側鎖に有するシリコンオイルで処理したシリカ微粒子(シリカ微粒子の帯電量は $81.7\mu\text{C/g}$ であった)を着色粒子100重量部に対し1重量部混合しトナー13、及びトナー14を得た。

【0059】樹脂微粒子を固着したトナーの調製
着色粒子A100重量部、樹脂微粒子1の1重量部をヘンシェルミキサーにて混合後、ヘンシェルミキサーを結着樹脂の $T_g+10^\circ\text{C}$ に調温し、さらに混合することで樹脂微粒子1の粒径の約20%を着色粒子に埋没させた着色粒子を得た。その後、ヘンシェルミキサーを 25°C に調温し流動化剤として一次個数平均粒径8nmのシリカをジメチルジクロシランで処理後4級アンモニウム塩構造を側鎖に有するシリコンオイルで処理したシリカ微粒子(シリカ微粒子の帯電量は $81.7\mu\text{C/g}$ であった)を着色粒子100重量部に対し1重量部混合しトナー15を得た。

【0060】同様にして着色粒子Aに樹脂微粒子7を固着し、シリカ微粒子を同様に混合しトナー16を得た。

【0061】現像剤の調製

*

【表2】

	ト ナ ー					かぶり濃度	画像濃度	画像汚染	備 考
	種 類	着色粒子	樹 脂 微 粒 子						
			種 類	粒 径 (μm)	圧縮強さ				
実施例 1	トナー 1	着色粒子 B	樹脂微粒子 1	0.3	21.3	0.005	1.31	な し	本発明
実施例 2	トナー 2	着色粒子 B	樹脂微粒子 2	0.1	18.1	0.008	1.30	な し	本発明
実施例 3	トナー 3	着色粒子 B	樹脂微粒子 3	1.5	11.8	0.005	1.30	な し	本発明
実施例 4	トナー 4	着色粒子 B	樹脂微粒子 4	1.2	22.5	0.005	1.30	な し	本発明
実施例 5	トナー 5	着色粒子 B	樹脂微粒子 5	0.1	18.9	0.008	1.35	な し	本発明
実施例 6	トナー 6	着色粒子 B	樹脂微粒子 6	0.3	21.1	0.005	1.28	な し	本発明
比較例 1	トナー 7	着色粒子 B	樹脂微粒子 7	0.2	8.0	0.048	1.30	な し	比 較
比較例 2	トナー 8	着色粒子 B	樹脂微粒子 8	0.02	18.7	0.052	1.32	な し	比 較
比較例 3	トナー 9	着色粒子 B	樹脂微粒子 9	3.0	22.1	0.007	1.30	黒点汚れ	比 較
比較例 4	トナー 10	着色粒子 B	樹脂微粒子 10	0.3	8.6	0.143	1.32	な し	比 較
比較例 5	トナー 11	着色粒子 B	樹脂微粒子 11	0.25	8.2	0.059	1.30	な し	比 較
比較例 6	トナー 12	着色粒子 B	—	—	—	0.059	1.31	な し	比 較
実施例 7	トナー 13	着色粒子 A	樹脂微粒子 1	0.3	21.3	0.007	1.30	な し	本発明
実施例 8	トナー 14	着色粒子 C	樹脂微粒子 1	0.3	21.3	0.002	1.30	な し	本発明
実施例 9	トナー 15	着色粒子 A	樹脂微粒子 1 (固着)	(0.3)	21.3	0.002	1.31	な し	本発明
比較例 7	トナー 16	着色粒子 A	樹脂微粒子 7 (固着)	(0.2)	8.0	0.088	1.31	な し	比 較

【0068】表2から明らかなように、本発明の実施例1、2、3、4、7、8、9は2万枚の実写後においても鮮明な複写画像を維持していた。実施例5は画像濃度が高めながらも2万枚の実写後においても鮮明な複写画※50

※像を維持していた。実施例6は画像濃度が低めながらも2万枚の実写後においても鮮明な複写画像を維持していた。比較例1、2、4、5、6、7は、かぶりが発生した。比較例3は複写画像上に黒点汚れが発生した。

* 体積平均粒径 $60\mu\text{m}$ シリコン被覆キャリアにトナー濃度が6.0wt%になるように該トナー1~16をそれぞれ混合し現像剤1~16を得た。

【0062】このように調製した現像剤1~16をKonica U-BIX4045(トナーリサイクルシステム改造機)にて 25°C 65%環境下で1万枚、その後、 33°C 80%環境下で1万枚、計2万枚の実写テストを行いかぶり、画質の評価を行った。

【0063】かぶり：マクベス反射濃度計を使用し、原稿濃度が0.000の白地部分の複写画像に対する相対反射濃度を測定した。なお白地反射濃度を0.000とした。この相対反射濃度が通常0.010未満であれば、実用上は問題がないが、0.005以下であることが好ましい。複写画像の白地部分を無作為に10箇所測定した平均値をかぶり濃度とした。

【0064】画像濃度：マクベス反射濃度計を使用し、原稿濃度が1.3の黒字部分の複写画像に対する相対反射濃度を測定した。この濃度が1.3以上であることが実用上好ましい。複写画像の黒地部分を無作為に5箇所測定した平均値を画像濃度とした。

【0065】画像汚染：目視により複写画像上に発生する黒点状の汚れなどの画像の汚染があるか確認した。

【0066】評価結果を表2に示す。

【0067】

13

【0069】

【発明の効果】本発明により、トナーリサイクルシステムにおいてトナーが機械的圧縮力を受けてもトナー表面の外添剤の存在状態の変化が少なく安定した帯電量を維持し、かつ感光体の損傷が無く、長期間にわたり汚れの無い優れた画質の画像を安定に形成することができるトナーを提供することができた。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のトナーが適用されるトナーリサイクルシステムの画像形成装置の一例を示す図。

【図2】本発明のトナーが適用されるトナーリサイクル

14

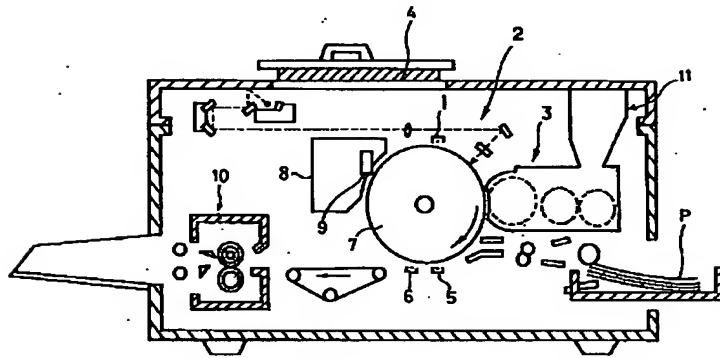
システムの一例を示す図。

【図3】本発明のトナーが適用されるトナーリサイクルシステムの一例を示す図。

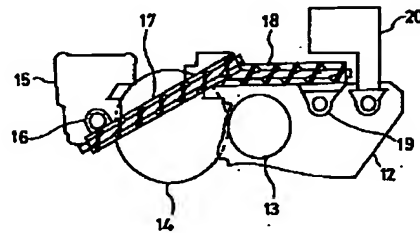
【符号の説明】

- 12 現像器
- 14 感光体
- 15 クリーニング器
- 16 トナー搬送スクリュウ1
- 17 トナー搬送スクリュウ2
- 18 トナー搬送スクリュウ3
- 20 トナー補給ボックス

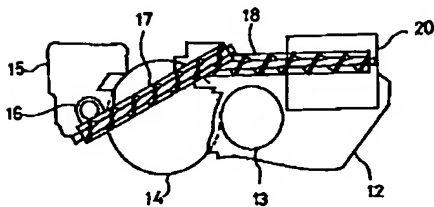
【図1】



【図2】



【図3】



フロントページの続き

(72)発明者 山崎 弘
東京都八王子市石川町2970番地コニカ株式
会社内